

4. W1588-02

POROUS FILM, ITS PREPARATION AND ITS USE

Patent number: JP7216118
Publication date: 1995-08-15
Inventor: NISHIYAMA SOJI; others: 03
Applicant: NITTO DENKO CORP
Classification:
- international: C08J9/00; B32B27/36; H01M2/16; H01M10/40
- european:
Application number: JP19940009318 19940131
Priority number(s):

Also published as:

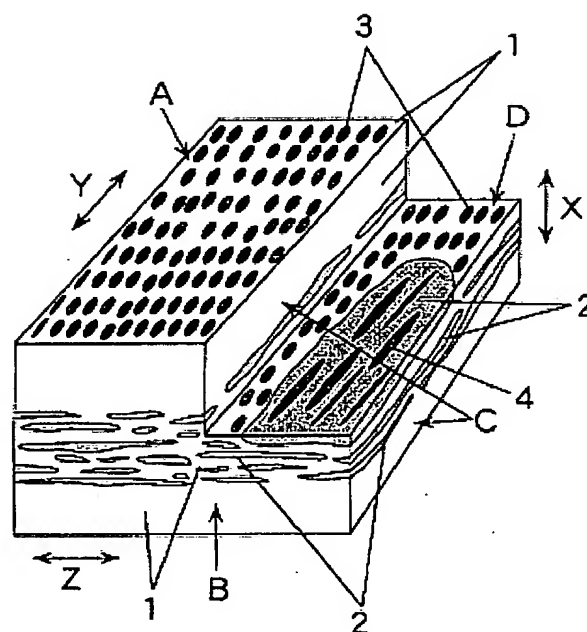
EP0668156 (A1)
US5480745 (A1)
EP0668156 (B1)

Report a data error here

Abstract of JP7216118

PURPOSE: To prepare a film with a shut down starting temp. and a low electric resistance and to improve safety and mechanical strength by drawing uniaxially a laminated film consisting of a PP layer and a PE-contg. PP layer at a low temp. region and drawing it at a high temp. region.
CONSTITUTION: A laminated film with a thickness of 15-80 μ m is obtd. by extruding simultaneously a PP and a mixture of 2-40-wt.% PE and a PP. After this laminated film is, if necessary, heat-treated at 100-160 deg.C for 2-24hr, it is drawn in a uniaxial direction by 20-400% at -20080 deg.C for 2sec-24hr, it is drawn in the uniaxial direction by 20-400% at -20080 deg.C and then, it is drawn in the same direction by 10-500% at 90-150 deg.C to obtain a porous film wherein the PE content in the thickness direction is 0-20wt.% at the part of the lowest PE content and 21-60wt.% at the part of the highest PE content and the electric resistance in an org. solvent type electrolyte is at most 50 Ω .cm<2> at 20 deg.C and the breaking strength is at least 3.8kg/cm<2> and the shut down starting temp. is 100-145 deg.C.

FIG. 1



Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-216118

(43) 公開日 平成7年(1995)8月15日

(51) IntCl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/00	C E S	9268-4F		
B 3 2 B 27/36		7421-4F		
H 0 1 M 2/16	P			
10/40	Z			
// C 0 8 L 23:02				

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全8頁)

(21) 出願番号 特願平6-9318

(22) 出願日 平成6年(1994)1月31日

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72) 発明者 西山 総治

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72) 発明者 樋口 浩之

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72) 発明者 松下 喜一郎

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質フィルム、その製造法およびその用途

(57) 【要約】

【目的】 機械的強度の大きな多孔質フィルムであり、電池用セパレータとして使用でき、異常電流による温度の上昇があった場合、電気抵抗の増大により電流を遮断することにより温度の過昇を防止して電池の安全を確保する、所謂、「シャットダウン (Shut-down)」機能を有する多孔質フィルムを簡単に提供する。

【構成】 ポリエチレンとポリプロピレンを必須成分とし、ポリエチレンとポリプロピレンの合計重量中に占めるポリエチレンの含有率が2~40重量%である多孔質フィルムであり、しかも、フィルムの厚さ方向においてポリエチレンの含有率が変化しているものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエチレンとポリプロピレンを必須成分として含む多孔質フィルムであって、ポリエチレンとポリプロピレンの合計重量中に占めるポリエチレンの含有率が2～40重量%であり、且つフィルムの厚み方向においてポリエチレン含有率が変化していることを特徴とする多孔質フィルム。

【請求項2】 フィルムの厚み方向において、ポリエチレン含有率が最も低い部分におけるポリエチレン含有率が0～20重量%で、且つポリエチレン含有率が最も高い部分におけるポリエチレン含有率が21～60重量%である請求項1記載の多孔質フィルム。

【請求項3】 表面近傍のポリエチレン含有率が0～20重量%で、且つフィルムの厚さ方向における中心部分のポリエチレン含有率が21～60重量%である請求項2記載の多孔質フィルム。

【請求項4】 少なくとも一つのポリプロピレン層と、ポリエチレンとポリプロピレンを必須成分とする少なくとも1種の混合物層から成る積層フィルムであって、且つフィルム中におけるポリエチレン含有率が2～40重量%である積層フィルムを成形した後、この積層フィルムを-20℃～80℃の低温度領域で1軸延伸し、次いでこれを90℃～150℃の高温度領域で延伸することを特徴とする多孔質フィルムの製造法。

【請求項5】 ポリエチレンとポリプロピレンを必須成分とし且つポリエチレン重量とポリプロピレン重量の合計中に占めるポリエチレンの含有率の異なる少なくとも2層から成る積層フィルムであって、且つフィルム中におけるポリエチレン含有率が2～40重量%である積層フィルムを成形した後、この積層フィルムを-20℃～80℃の低温度領域で1軸延伸し、次いでこれを90℃～150℃の高温度領域で延伸することを特徴とする多孔質フィルムの製造法。

【請求項6】 請求項1～3のいずれかに記載の多孔質フィルムから成る電池用セパレータ。

【請求項7】 正極、負極、これら両極間に介在せしめられたセパレータ、および電解液を有し、このセパレータが請求項1～3のいずれかに記載の多孔質フィルムであることを特徴とする電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はポリエチレンとポリプロピレンを必須成分として含む多孔質フィルム、その製造法、その多孔質フィルムから成る電池用セパレータおよびそのセパレータを組み込んだ電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 種々のタイプの電池が実用に供されているが、近年、電子機器のコードレス化等に対応するための電池として、高起電力、高エネルギーが得られ、しかも自己放電が少ないリチウム電池が注目を集めている。

【0003】 このリチウム電池の正極構成材料としては、 $(CF_x)_n$ で示されるフッ化黒鉛、 MnO_2 、 V_2O_5 、 CuO 、 Ag_2CrO_4 等の金属酸化物、 TiS_2 、 CuS 等の硫化物等が知られており、負極構成材料としては、金属リチウム、リチウム合金、カーボンやグラファイト等のリチウムイオンを吸着または吸蔵する能力を有する材料、あるいはリチウムイオンをドーピングした導電性高分子等が知られている。また、電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、アセトニトリル、 γ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等の有機溶媒に $LiPF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 等を電解質として溶解した有機溶媒系電解液が知られている。

【0004】 かような材料から構成されるリチウム電池は外部短絡や正・負極の誤接続等により異常電流が流れた場合、これに伴って電池温度が著しく上昇し、これを組み込んだ機器に熱的ダメージを与える恐れがある。

【0005】 そこで、異常電流による電池温度の上昇に際し、正負両極の短絡防止のために組み込んだセパレータの電気抵抗を増大させることにより電池反応を遮断し、温度の過昇を防止して安全を確保することが提案されている。

【0006】 このように電池の温度上昇に際し、電気抵抗の増大により電池反応を遮断して温度の過昇を防止することにより安全を確保する機能は一般にシャットダウン(Shut-down)特性(以下、「SD特性」という)と呼ばれ、リチウム電池用セパレータ等にとっては重要な特性である。

【0007】 なお、本明細書においては温度の上昇により電気抵抗が増大し、その値が $200\Omega \cdot cm^2$ に達するときの温度を、以下、「SD開始温度」ということとする。SD開始温度が低すぎる場合は僅かな温度上昇で電気抵抗の増大が開始されることになり、高すぎる場合は安全性の確保が不十分となる。現在のところ、SD開始温度は約100～145℃が実用的であると認識されている。

【0008】 更に、電池用セパレータはSD特性の発現により増大した電気抵抗がSD開始温度を越えた高温度まで維持されることが安全性の確保の点から望ましい。この増大した電気抵抗が維持される上限温度を、以下、「耐熱温度」ということとする。耐熱温度はセパレータのフィルム形状維持機能と考えることもでき、耐熱温度を越えるとセパレータは熔融してフィルム形状を維持できなくなり、電気抵抗は減少に転じ、SD機能は喪失される。

【0009】 ところで、SD特性を有するセパレータとしては、例えば、(a)多孔質フィルムの表面にヒューズ材料(該多孔質フィルムよりも低融点の材料)を点状させたもの(特開平1-186751号公報、特開平3

ー62449号公報)、(b)所定温度において実質的に無孔構造に変化し得る多孔質層と、該温度において多孔質構造を維持し得る層から成る積層多孔質フィルム(特開昭62-10857号公報、特開平4-181651号公報)、あるいは(c)ポリエチレン(以下、「PE」という)とポリプロピレン(以下、「PP」という)の混合物から成る多孔質フィルム(特開平4-206257号公報)が知られている。

【0010】これら従来のセパレータにおけるSD特性の発現機構は次のとおりである。即ち、(a)のセパレータは電池の温度が所定値を越えた場合、ヒューズ材料が溶融しこの溶融成分により多孔質フィルムの微細孔が閉塞され、その結果、電気抵抗が増大し、それ以上の温度上昇が防止されるのであり、また、(b)のセパレータは電池の温度が所定値を越えた場合、一方の多孔質層が無孔構造に変化することにより電気抵抗が増大し、それ以上の温度上昇が防止されるのであり、更に、(c)のセパレータは電池の温度が所定値を越えた場合、PEが溶融しこの溶融PEにより多孔質フィルムの微細孔が閉塞され、その結果、電気抵抗が増大し、それ以上の温度上昇が防止されるのである。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】上記従来のセパレータのうちの(a)のタイプは多孔質フィルム表面からのヒューズ材料の脱落による安全性の低下が懸念される。

【0012】また、(b)タイプのうちの特開昭62-10857号公報記載のセパレータは、該公報に記載されているように樹脂に充填材または可塑性を混合した層と、該樹脂とは融点の異なる樹脂に充填材または可塑性を混合した層から成る積層フィルムを成形し、次いでこの積層フィルムを樹脂を溶解しないが充填材、可塑性を溶解する溶媒中に浸漬することにより、フィルム中から充填材、可塑性を抽出除去することにより多孔質化させる方法により製造されるものである。ところが、この方法は溶媒を用いるのでその蒸発揮散が不可避であり製造現場の環境悪化は無論のこと、地球環境への悪影響も懸念される。

【0013】一方、(b)タイプのうちの特開平4-181651号公報記載のセパレータは高融点樹脂層と低融点樹脂層から成る積層フィルムを延伸して多孔質化して得られるものであるので、溶媒の使用に起因する不都合はなく、この点で好ましいものである。また、(c)タイプのセパレータも延伸により得られるものであるので、特開平4-181651号公報記載のセパレータと同様に、溶媒の使用に起因する不都合はなく好ましいものである。しかし、この技術分野における特性向上の要求は強く、高性能化(低電気抵抗化、機械的強度の向上等)の早急な実現が急務である。

【0014】従って、本発明は実用的なSD開始温度を有して安全性が高く、しかも低電気抵抗で、機械的強度

も大きくて、電池用セパレータとして好適な多孔質フィルムを提供することを主目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者は従来技術の有する上記問題を解決するため鋭意研究の結果、PEとPPの混合物から成る多孔質フィルムであって、フィルムの厚み方向におけるPEの含有率を変化させることにより、上記目的を達成できることを見出し本発明を完成するに至った。

【0016】即ち、本発明に係る多孔質フィルムはPEとPPを必須成分として含む多孔質フィルムであって、PEとPPの合計重量中に占めるPEの含有率が2~40重量%であり、且つフィルムの厚み方向においてPE含有率が変化していることを特徴とするものである。

【0017】本発明の多孔質フィルムはPEとPPを必須成分とするものであり、フィルム構成材料であるPEの重量とPPの重量の合計中に占めるPEの含有率は2~40重量%、好ましくは10~30重量%であり、PPの含有率は60~98重量%、好ましくは70~90重量%である。PEの含有率が2重量%より少なくなるとSD開始温度が高くなって安全性の低下傾向が現れ、PEの含有率が40重量%よりも多くなると電気抵抗の増加や、機械的強度の低下傾向が現れるので好ましくない。なお、この多孔質フィルムの厚さは、通常、約10~50μmであるが、場合により、これよりも薄くあるいは厚くてもよい。

【0018】本発明の多孔質フィルムは上記したようにPEとPPを必須成分とするものであるが、更に、そのフィルム厚み方向においてPEの含有率が変化していることが重要である。

【0019】そして、フィルムの厚み方向におけるPE含有率の変化の態様としては、(イ)フィルムの片面側部分のPE含有率が低く、他面側部分のPE含有率が高い態様、(ロ)フィルムの表面近傍ではPE含有率が低く、厚み方向の中心部分ではPE含有率が高い態様、

(ハ)フィルムの表面近傍ではPE含有率が高く、厚み方向中心部分ではPE含有率が低い態様、等を挙げることができる。

【0020】このようにフィルムの厚み方向におけるPE含有率の変化は種々の態様であってよいが、いずれの態様においても、PE含有率が最も低い部分におけるPE含有率が0~20重量%で、且つPE含有率の最も高い部分におけるPE含有率が21~60重量%になるようにするのが好適であることが判明している。この好適な具体例として、表面近傍のPE含有率が0~20重量%で、且つフィルムの厚み方向の中心部分のPE含有率が21~60重量%である例を挙げることができる。

【0021】ここで本発明に係る多孔質フィルムにおけるPE含有率について述べる。このPE含有率は多孔質フィルムを構成しているPEの重量(A)とPPの重量

5

(B)の合計中に占めるPE重量の割合であり、下記数1により算出できる。

【0022】

【数1】

$$\text{PE含有率} = \frac{A}{A + B} \times 100$$

【0023】しかし、本発明に係る多孔質フィルムはその厚さ方向においてPE含有率が変化しているため、フィルム全体を通じてのPE含有率、あるいは厚み方向の特定部分におけるPE含有率を上記の数1で算出するのは必ずしも容易でない場合もあり得る。このような場合は、多孔質フィルムの厚さ方向断面をルテニウム酸水溶液の蒸気に曝した後、この断面を透過型電子顕微鏡(TransmissinElectron Microscope、以下、「TEM」という)にて観察し、縦、横が各々1μmである断面積中におけるPE部分(この部分はルテニウム酸により黒色に染色されている)の面積(Dμm²)を求め、下記数2により算出してもよい。なお、数2中におけるEはPEの密度、FはPPの密度である。

【0024】

【数2】

$$\text{PE含有率} = \frac{D \times E}{(D \times E) + (1 - D) \times F} \times 100$$

【0025】上記多孔質フィルムを電池用セパレータとして用いる場合には従来のセパレータと同様に、正極と負極の間にこれを介在せしめて電池を組み立てることができる。この際、正極、負極、電池ケース、電解液等の材質やこれら要素の配置構造は何ら格別である必要はなく、従来の電池と同様であってよい。

【0026】かような電池は使用中に何らかの原因で温度が上昇した場合、セパレータとしての多孔質フィルムの構成材料であるPEが溶融し、この溶融成分により多孔質フィルムの微細孔が閉塞され、その結果、電気抵抗が増大し、温度の過昇が防止され安全が保たれる。ただし、溶融PEによる微細孔閉塞現象は、多孔質フィルムがPEを含有しない部分とPEを含有する部分から成るときはPE含有部分において生じ、多孔質フィルムがPE含有率の高い部分と低い部分から成るときは、溶融PEによる微細孔の閉塞は両部分において同時に開始されるが、PE含有率の高い部分で早く終了し、PE含有率の低い部分での終了はそれよりも遅くなる。

【0027】次に、本発明に係る多孔質フィルムの製造法について説明する。この製造法も本発明者が開発した新規なもので、少なくとも一つのPP層と、PEとPPを必須成分とする少なくとも一つの混合物層から成る積層フィルムであって、且つフィルム中におけるPE含有率が2~40重量%である積層フィルムを成形した後、

6

この積層フィルムを-20℃~80℃の低温度領域で1軸延伸し、次いでこれを100℃~150℃の高温度領域で延伸することを特徴とするものである。

【0028】この方法においては、まず、少なくとも一つのPP層と、PEとPPを必須成分とする少なくとも1種の混合物層から成る積層フィルムが成形される。この積層フィルムは、その必須成分であるPEとPPの合計重量中に占めるPE含有率が2~40重量%になるようにされている。そして、積層フィルムを成形するのに用いるPEは何ら限定されず、低密度品、中密度品あるいは高密度品のいずれであってもよい。一方、PPも何ら限定されず、アイソタクチックPPあるいはアタクチックPPのいずれを使用してもよい。ただし、気孔率の高い多孔質フィルムを望む場合にはアイソタクチックPPが好ましく、とりわけ、沸騰したn-ヘプタンで抽出されない部分を90重量%以上(好適には95重量%以上)の割合で含むものが好ましいことが判明している。

【0029】なお、この積層フィルムの厚さは適宜設定できるが、後に行う延伸の容易さを考慮すると、約15~80μmとするのが好ましい。また、この積層フィルムのPP層あるいはPEとPPとの混合物層には所望により老化防止剤、帯電防止剤、充填剤等の添加剤を適量配合することもできる。

【0030】かような積層フィルムの成形は、例えば、PPと、PEとPPの混合物を各々用意し、これらを同時に押し出す方法、PP(またはPEとPPとの混合物)を押出してフィルム成形し、このフィルム上にPEとPPの混合物(またはPP)を押し出す方法、あるいはPPフィルムと、PEとPPから成るフィルムを各々成形し、次いでこれらを熱融着する方法等により行うことができる。これら方法によれば、PP層と、PEとPPの混合物層から成る積層フィルム、PEとPPの混合物層の両面にPP層が設けられた積層フィルム、PP層の両面にPEとPPの混合物層が設けられた積層フィルム等が得られる。そして、この積層フィルムにおけるPEとPPの混合層は両者の混合割合が異なる2層以上の多層であってもよいのである。

【0031】本発明の方法においては所望によりこの積層フィルムに熱処理を施すことができる。熱処理の方法は任意であってよく、例えば、加熱されたロールや金属板に積層フィルムを接触させる方法、積層フィルムを空气中や不活性ガス中で加熱する方法、積層フィルムを芯体上にロール状に巻取り、これを気相中で加熱する方法等を採用できる。なお、積層フィルムを芯体上にロール状に巻取り、これを気相中で加熱する場合には、ブロッキング防止のため、積層フィルムに離型性シートを重ね合わせて巻取ることができる。かような離型性シートとしては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、フッ素樹脂フィルム、あるいは紙やプラスチックフィルムにシリコン樹脂、フッ素樹脂等の離型剤を塗布したもの等

を使用できる。

【0032】この熱処理の温度と時間は熱処理の方法等に応じて設定するが、通常、温度は約100～160℃、時間は約2秒～24時間とする。かような熱処理を施すことにより積層フィルムの結晶化度が高められ、後に行われる延伸による微細孔の形成が容易となり、気孔率のより高い多孔質フィルムが得られる。

【0033】このようにして得られた積層フィルムは次いで-20℃～80℃（好ましくは0℃～50℃）の低温領域で1軸方向に延伸される（以下、-20℃～80℃での延伸を「低温延伸」という）。延伸温度がこれよりも低いと作業中にフィルムの破断を生ずることがあり、また、延伸温度がこれよりも高いと多孔質化し難くなる。なお、低温延伸の方法は格別である必要はなく、従来から知られているロール延伸法、テンター延伸法等を採用できる。

【0034】低温延伸時における延伸率は特に限定されないわけではないが、通常、約20～400%、好ましくは約40～300%である。この延伸率は低温延伸前における寸法（L）と低温延伸後の寸法（LB）を用い、下記数3により求めることができる。

【0035】

【数3】

$$\text{延伸率} = \frac{LB - L}{L} \times 100$$

【0036】この低温延伸された積層フィルムは次いで90℃～150℃の高温領域で延伸される（以下、90℃～150℃での延伸を「高温延伸」という）。この高温延伸は前記低温延伸時における延伸方向と同方向に行われるが、更に、他の方向への延伸を行ってもよい。高温延伸時の温度を上記範囲に設定するのは低温延伸温度を規定したのと同じ理由からであり、温度がこれよりも低いとフィルムの破断を生ずることがあり、温度がこれよりも高いと多孔質化し難い。なお、延伸方法も低温延伸と同様に従来から知られている方法を採用できる。

【0037】高温延伸時における延伸率も特に限定されないが、通常、約10～500%、好ましくは約100～300%である。この延伸率は低温延伸前の寸法（L）、低温延伸後の寸法（LB、即ち、高温延伸前の寸法）および高温延伸後の寸法（LH）を用い、下記数4により求めることができる。

【0038】

【数4】

$$\text{延伸率} = \frac{LH - LB}{L} \times 100$$

【0039】このようにして得られる多孔質フィルムは低温延伸および高温延伸の際に作用する応力が残留しており、延伸方向に収縮して寸法変化を生じ易いので、延

伸後に延伸方向の寸法を収縮させておくことにより、寸法安定性を高めることができる。この収縮は、例えば、延伸温度と同程度の加熱条件下で行うことができる。収縮の度合いは任意でよいが、通常、延伸後のフィルム寸法が約10～40%減少する程度とする。

【0040】また、多孔質フィルムの延伸方向の寸法が変化しないように規制し、延伸温度またはそれ以上の温度で加熱する所謂「ヒートセット」を施すことによって前記の収縮処理を施すのと同様に寸法安定性を優れたものとするところとができる。勿論、このヒートセットと上記の収縮の双方を行うことより寸法安定性の向上を図ることもできる。

【0041】上記の方法においては少なくとも一つのPP層と、PEとPPを必須成分とする少なくとも一つの混合物層から成る積層フィルムを用いたが、本発明においてはPEとPPを必須成分とし、且つPE重量とPP重量の合計中に占めるPE含有率の異なる（即ち、PEとPPの混合割合の異なる）少なくとも2層から成る積層フィルムを用いることもできる。この場合は用いる積層フィルムが変わるだけであり、これ以外は上記と全く同様である。

【0042】本発明の方法により得られる多孔質フィルムの微細構造は電子顕微鏡により観察できる。例えば、多孔質フィルムの厚さ方向の断面をTEMにより観察（倍率は適宜設定するが、通常、約5000～10000倍である）すると、PE部分とPP部分が互いに独立した相分離構造を有し、PP部分が連続相、PE部分が非連続相として存在しているのが判る。そして、この多孔質フィルムの最大の特徴は、多孔質フィルムの厚さ方向において、PE含有率が変化していること、即ち、フィルムの厚さ方向においてPE部分が均等に点在するのではなく、偏在していることである。なお、観察に際してはルテニウム酸水溶液の蒸気に曝して染色しておくのがよい（PE部分がPP部分よりも黒く染色されるので、PE部分とPP部分の判別が容易になる）。

【0043】図1はPEとPPの混合層の両面にPP層を設けた積層フィルムを用い、これに上記の方法を適用して得られた多孔質フィルムの微細構造の実例を模式的に示したものである。

【0044】図1において矢印Xは多孔質フィルムの厚さ方向、矢印Yは延伸方向、矢印Zは延伸方向Yに直交する方向を各々示している。また、Aは多孔質フィルムの表面を、Bは延伸方向に直交する方向に沿って切断した断面、Cは延伸方向に沿って切断した断面、DはZ方向に沿って切断した断面を各々示している。

【0045】この多孔質フィルムの各断面B、CおよびDにおいてはいずれもPP部分1とPE部分2が互いに独立して存在する相分離構造を有し、PP部分1が連続相を、PE部分2が非連続相を形成している。このように、連続相中に非連続相が点在する構造は所謂「海島構

造」ということもできる。なお、PP部分1は多孔質であり、PE部分も多孔質であることもあり、微細孔が形成されていないこと（非多孔質）もある。

【0046】そして、この多孔質フィルムにおける最大の特徴はフィルムの厚さ方向において、表面近傍ではPEが存在せず、厚さ方向の中心部分にのみPEが存在しており、フィルムの厚さ方向においてPE含有率が変化していることである。

【0047】PE部分2の長さ（Y方向の寸法）は断面Cの観察により知ることができ、通常、約0.1～数十μmである。また、その幅（Z方向の寸法）は断面Bの観察により知ることができ、通常、約0.2～5μmである。更に、その厚さ（X方向の寸法）は断面Cの観察により知ることができ、通常、約0.1～2μmである。

【0048】また、PP部分1およびPE部分（多孔質である場合）2の微細孔3、4の形状は多くの場合長楕円径あるいは矩形である。そして、PP部分における微細孔3の寸法は長径が約0.05～0.3μm、短径が約0.01～0.1μmであり、PE部分2における微細孔4は長径が約0.1～3μm、短径が約0.02～0.5μmであることが多い。

【0049】かようにして得られる多孔質フィルムは、液温20℃の有機溶媒系電解液中での電気抵抗値（以下、「初期電気抵抗」という）が1枚当たり約5Ω・cm²以下と低く、破断強度も約3.8kg/cm²以上と大きく、しかも、SD開始温度が約100～145℃であることが判明している。従って、電池用セパレータとして有用である。また、この多孔質フィルムは電池用セパレータの他、従来の多孔質フィルムと同様に、分離膜、建築用通気性フィルム、衣料用通気性フィルム等の種々の用途に適用できる。

【0050】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。なお、以下において、PEとPPの混合割合を示す「部」は「重量部」を意味する。

【0051】実施例1

メルトインデックス（以下、「MI」という）が2のアイソタクチックPPと、これと同じPP70部とMIが1.3の高密度PE30部から成る混合物をTダイ押出機を用い、ダイス温度230℃で2層同時押出法により、厚さ約16μmのPP層と、厚さ約16μmのPEとPPの混合層から成る長尺の積層フィルムを得、次いでこれを空気中において温度150℃で5分間加熱して熱処理する。

【0052】この熱処理済みの積層フィルムを温度25℃で長尺方向に延伸率が70%になるように低温延伸し、次いで、温度100℃で同方向に延伸率が130%になるように高温延伸する。その後、温度115℃において延伸方向の寸法を20%収縮させ、更に、該延伸方

向の寸法が変化しないように規制して120℃で2分間加熱してヒートセットすることにより、厚さ24μm、初期電気抵抗が1.3Ω・cm²である多孔質フィルムを得た。

【0053】この多孔質フィルムはPE重量とPP重量の合計中に占めるPE含有率が13重量%であった。そして、片面から厚さ方向の中心部に向かって約12μmまでの部分におけるPE含有率は0重量%、他面から厚さ方向の中心部に向かって約12μmまでの部分におけるPE含有率は30重量%であり、厚さ方向においてPE含有率が変化していた。

【0054】また、この多孔質フィルムのSD開始温度、耐熱温度および破断強度を下記要領で測定した結果は表1に示すとおりであった。なお、表1におけるSD開始温度および耐熱温度の単位は「℃」であり、破断強度の単位は「kg/cm²」である。

【0055】（SD開始温度および耐熱温度）多孔質フィルムの延伸方向の長さが一定になるように2辺を固定する。そして、これを所定の各温度に15分間維持し、次に室温にて電気抵抗を測定し、温度と電気抵抗の相関関係を示すグラフ（図2）を作成し、このグラフからSD開始温度および耐熱温度を読み取る。

【0056】電気抵抗の測定はJIS C 2313に準じて行った。電解液としては、プロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンを同容量ずつ混合した液に、電解質として過塩素酸リチウムを1モル/リットルの濃度になるように溶解したものを使用した。

【0057】そして、抵抗計（国洋電気工業株式会社製、LCRメーターKC-532）により1KHzの交流抵抗を測定し、下記数5により多孔質フィルムの電気抵抗値R（Ω・cm²）を算出した。なお、数5中のRBは電解液（液温20℃）の電気抵抗値（Ω）、Rは電解液中に多孔質フィルムを浸漬した状態で測定した電気抵抗値（Ω）、Sは多孔質フィルムの断面積（cm²）である。

【0058】

【数5】

$$R = (RB - R) \times S$$

【0059】なお、ここで使用している電気抵抗測定セルは若干の漏れ電流があるため、無孔のフィルムにおいても最大で600Ω・cm²程度の電気抵抗値しか測定できないものである。

【0060】（破断強度）引張試験機（株式会社島津製作所製、オートグラフAG-2000A）を用い、チャック間隔20mm、引張速度200mm、温度25℃の条件で多孔質フィルムをその延伸方向に引っ張って破断時の強度を測定した。なお、測定試料の幅は10mmとした。

【0061】

【表1】

	SD開始温度	耐熱温度	破断強度
実施例1	135	170	4.5
実施例2	140	170	4.9
実施例3	135	170	4.1
実施例4	133	170	3.8
比較例1	135	170	3.0
比較例2	133	170	2.8
比較例3	155	170	4.4

【0062】実施例2

Tダイ押出機（ダイス温度を240℃に設定）を用いる3層同時押出法により、MIが0.5のアイソタクチックPP70部とMIが0.4の高密度PE30部から成る混合層（厚さ約10μm）の両面にMI0.5のアイソタクチックPPから成る厚さ約10μmの層が各々形成された積層フィルムを成形する。

【0063】この積層フィルムを用い、実施例1と同様に熱処理、低温延伸、高温延伸、収縮処理およびヒートセットを順次行つて、厚さ24μm、初期電気抵抗1.0Ω・cm²の多孔質フィルムを得た。

【0064】この多孔質フィルムはPE重量とPP重量の合計中に占めるPE含有率が7重量%であった。そして、両表面から厚さ方向の中心部に向かって約8μmまでの部分におけるPE含有率は各々0重量%、厚さ方向の中心部分（この部分の厚さは約8μm）におけるPE含有率は30重量%であり、厚さ方向においてPE含有率が変化していた。また、この多孔質フィルムの特性は表1に示すとおりであった。

【0065】実施例3

Tダイ押出機（ダイス温度を240℃に設定）を用いる3層同時押出法により、MIが0.5のアイソタクチックPP60部とMIが0.4の高密度PE40部から成る混合層（厚さ約13μm）の両面に、MI0.5のアイソタクチックPP90部とMIが0.4の高密度PE10部の混合物から成る厚さ約13μmの層が各々形成された積層フィルムを成形する。

【0066】この積層フィルムを用い、実施例1と同様に熱処理、低温延伸、高温延伸、収縮処理およびヒート

セットを順次行つて、厚さ25μm、初期電気抵抗1.5Ω・cm²の多孔質フィルムを得た。

【0067】この多孔質フィルムはPE重量とPP重量の合計中に占めるPE含有率が17重量%であった。そして、両表面から厚さ方向の中心部に向かって約8μmまでの部分におけるPE含有率は各々10重量%、厚さ方向の中心部分（この部分の厚さは約8μm）におけるPE含有率は40重量%であり、厚さ方向においてPE含有率が変化していた。また、この多孔質フィルムの特性は表1に示すとおりであった。

【0068】実施例4

MIが0.5のアイソタクチックPP80部とMIが0.4の高密度PE20部から成る混合物をTダイ押出機を用い、ダイス温度230℃にて押し出して厚さ20μmのフィルムを得る。

【0069】一方、これとは別にMIが0.5のアイソタクチックPP50部とMIが0.4の高密度PE50部から成る混合物をTダイ押出機を用い、ダイス温度230℃で押し出して厚さ20μmのフィルムを得る。

【0070】上記のフィルム1枚ずつを重ね合わせ温度152℃に調整したラミネートロールを通し積層フィルムを得る。この積層フィルムを用い、実施例1と同様に熱処理、低温延伸、高温延伸、収縮処理およびヒートセットを順次行つて、厚さ25μm、初期電気抵抗2.2Ω・cm²の多孔質フィルムを得た。

【0071】この多孔質フィルムはPE重量とPP重量の合計中に占めるPE含有率が35重量%であった。そして、片面から厚さ方向の中心部に向かって約12μmまでの部分におけるPE含有率は20重量%、他面から厚さ方向の中心部に向かって約12μmまでの部分におけるPE含有率は50重量%であり、厚さ方向においてPE含有率が変化していた。また、この多孔質フィルムの特性は表1に示すとおりであった。

【0072】比較例1

MIが2.0のアイソタクチックPP70部とMIが1.3の高密度PE30部から成る混合物をTダイ押出機を用い、ダイス温度230℃にて押し出して厚さ41μmのフィルムを得た。

【0073】このフィルムを用い、実施例1同様に熱処理、低温延伸、高温延伸、収縮およびヒートセットを順次行い、厚さ26μm、初期電気抵抗1.5Ω・cm²の多孔質フィルムを得た。この多孔質フィルムの特性は表1に示されているように、破断強度が小さめであった。

【0074】比較例2

PPとPEの混合割合をPP60部、PE40部とすること以外は比較例1と同様に作業して多孔質フィルム（厚さ25μm、初期電気抵抗1.8Ω・cm²）を得た。この多孔質フィルムの特性は表1に示されており、破断強度が一層小さめであった。

【0075】比較例3

PPとPEの混合割合をPP87部、PE13部とすること以外は比較例1と同様に作業して、厚さ $24\mu\text{m}$ 、初期電気抵抗 $1.1\Omega\cdot\text{cm}^2$ の多孔質フィルムを得た。この多孔質フィルムの特性は表1に示されており、強度は大きい、SD開始温度が高めであった。

【0076】

【発明の効果】本発明の方法によれば簡単な操作で多孔質フィルムをえることができ、この多孔質フィルムは機械的強度が大きく、また、電池用セパレータとして用い

たときは実用的なSD開始温度を示し安全性が高い利点がある。

【図面の簡単な説明】

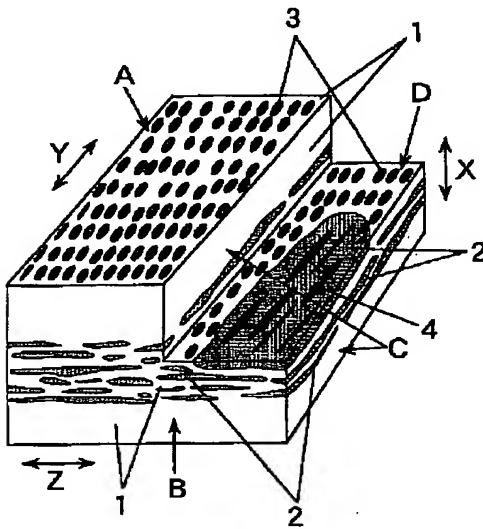
【図1】本発明に係る多孔質フィルムの微細構造の実例を示す模式図である。

【図2】本発明に係る多孔質フィルムのSD特性の実例を示すグラフである。

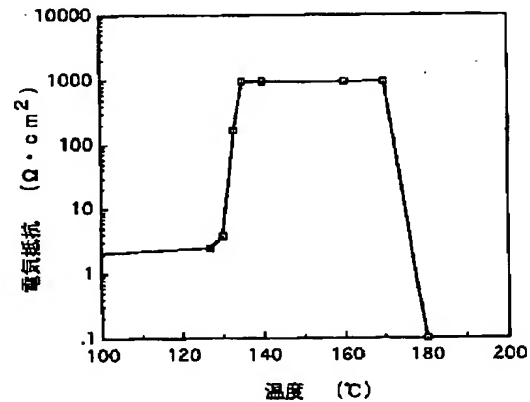
【符号の説明】

- 1 PP部分
2 PE部分

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 松嶋 良一

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images problems checked, please do not report the problems to the IFW Image Problem Mailbox